

none

none

none

© EPODOC / EPO

PN - JP54081359 A 19790628

PD - 1979-06-28

PR - JP19770148191 19771212

OPD - 1977-12-12

TI - COMPOSITION \* FILM AND COATED STRUCTURE OF CHLORINEE CONTAINING POLYMER  
HAVING GOOD WEATHERABILITY

IN - MORI FUMIO; KOYAMA MASAYASU

PA - YOSHIZAKI KOZO

IC - C08L27/04

CT - JP49074234 A [ ]; JP48007499 A [ ]; JP46040420 A [ ];  
JP48027906 A [ ]

© WPI / DERWENT

TI - Chlorine-contg. polymer compsns. for packaging and agricultural films - contain water-sol. polymers,  
e.g. cellulose derivs., vinyl polymers or ethylene oxide polymers

PR - JP19770148191 19771212

PN - JP54081359 A 19790628 DW 197932 000pp

- JP61041943B B 19860918 DW 198642 000pp

PA - (YOSH-I) YOSHIZAKI K

IC - B32B15/08 ;C08L1/00 ;C08L27/04 ;C09D3/76

AB - J54081359 The compsns. contain (1) Cl-contg. polymers and (2) 0.001-1 wt. % water-soluble  
polymers. (1) includes vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, chlorinated polyethylene resin,  
chlorinated polyvinyl chloride, chloroprene. (2) includes (a) cellulose derivs. of formula (I) (e.g.  
methyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose), (b) water-soluble vinyl polymers of formula (II)  
(e.g. PVA, polyvinyl methyl ether) and (c) polymers comprising mainly the repeating units of formula  
(III) (e.g. polyethylene oxide, polyhydric alcohol-ethylene oxide adducts).

- In the formulae, R 1's H; CH 3, C2H5, CH2-CH2OH, CH 2-CH(OH)CH 2 or CH 2COOM; M: H or alkali  
metals, on average 0.5-2.6 R1s of 3 R1s are the above gps. other than H, and the remainder H. R 2  
is H or alkyl, Y is OH, methoxy, amino, etc. X is oxygen or imino.

OPD - 1977-12-12

AN - 1979-58987B [32]

none

none

none

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—81359

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 27/04 //  
(C 08 L 27/04  
C 08 L 1/00 )

識別記号 ⑭日本分類  
25(1) C 121  
25(1) A 231.2

厅内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)6月28日  
7019—4 J  
6358—4 J  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全10頁)

⑯耐候性に優れた塩素含有重合体組成物、フィルム及び被覆構造物

⑰發明者 小山正泰  
横浜市港南区日野町3564番地

⑱特願 昭52—148191

⑲出願 昭52(1977)12月12日  
号

⑳發明者 森文雄

㉑代理人 弁理士 鈴木郁男

横浜市戸塚区深谷町1252番地13

## 明細書

る

## 1. [発明の名称]

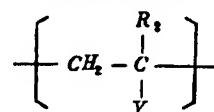
耐候性に優れた塩素含有重合体組成物、  
フィルム及び被覆構造物

の反復単位から成るセルローズ誘導体である  
特許請求の範囲第1項の組成物。

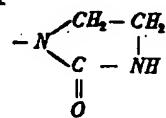
## 2. [特許請求の範囲]

(1)、塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%  
の水溶性重合体を含有することを特徴とする  
耐候性に優れた塩素含有重合体組成物。

## (3)、前記水溶性重合体は式

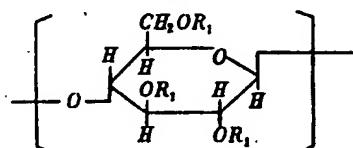


式中、 $R_2$  は水素原子又はアルキル基  
であり、 $Y$  は水酸基、メトキシ基、アミノ基、 $-COOM$  (式中  $M$  は水素原子  
又はアルカリ金属である)、 $-CONH_2$   
又は



の反復単位を主体とする水溶性ビニル重合体  
である特許請求の範囲第1項の組成物。

## (2)、前記水溶性重合体は式



式中、 $R_1$  は  $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $CH_2-CH_2OH$ 、  
 $CH_2-CH(OH)CH_2$ 、又は  $CH_2-COOM$  であ  
り、こゝで  $M$  は水素原子又はアルカリ  
金属であり、3個の  $R_1$  のうち平均0.5  
乃至2.6個は水素原子以外の前記基で  
あり、残余は水素原子であるものとす

## (4)、前記水溶性重合体は式



式中、 $\text{Z}$ は酸素原子又はイミノ基である

の反復単位を主体とする重合体である特許請求の範囲第1項の組成物。

(5)、塩素含有重合体がポリ塩化ビニルである特許請求の範囲第1項の組成物。

(6)、塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%の水溶性重合体を含有することを特徴とする耐候性に優れた塩素含有重合体フィルム。

(7)、塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%の水溶性重合体を含有する塩素含有重合体の被覆層を有することを特徴とする樹脂被覆鋼板。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、耐候性に優れた塩素含有重合体組成物、フィルム及び被覆構造物に関する。

塩素含有重合体、例えば塩化ビニル樹脂は熱及び光に曝されるとその分子鎖内で脱塩酸を生じ、分解、変色等が生じる。この熱分解或いは光分解に対して塩化ビニル樹脂を安定化するために、従

-3-

本発明者等は、塩素含有重合体に対して、水溶性重合体を0.001乃至1重量%の限定された量で含有せしめるときには、塩素含有重合体の成形品、特にフィルムや被覆構造物の耐候性が顕著に向上升すると共に、従来の安定剤に歴々認められたブリード・アウトや透明性の低下等のトラブルも解消し得ることを見出した。

即ち、本発明の目的は、耐候性に優れた塩素含有重合体組成物、及び該組成物から成るフィルム及び被覆構造物を提供するにある。

本発明の他の目的は、安価にしかも容易に入手し得る水溶性重合体の少ない量の配合で、塩素含有重合体の耐候性が顕著に改善された塩素含有重合体組成物を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、耐候性と、透明性及び耐ブリード性との優れた組合せを有する塩素含有重合体組成物を提供するにある。

本発明によれば、塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%の水溶性重合体を含有することを特徴とする耐候性に優れた塩素含有重合体組成物が

来種々の安定剤或いは安定剤組成物が提案され、広く使用されている。

しかしながら、従来慣用の安定剤の多くのものは、熱分解に対する満足すべき安定性を示すとしても、耐候性、即ち光に対する安定性については未だ不満足なものが多く、更に樹脂成形品の表面にブリード・アウトして、プロツキシング、透明性の低下、接着性乃至密着性の低下等の種々のトラブルを生じ易い。

しかも、農業用フィルムやビニル被覆鋼板等の用途に使用される耐候性に優れた有機安定剤は何れも、価格が著しく高価であるばかりではなく、人体等に対する安定剤自身の好ましくない影響もあり、未だ十分に満足し得るものではない。

また、よく耐候性を要求される用途に使用される紫外線防止剤は光に暴露されると経時的にその機能を失い、その後は変質した紫外線防止剤が逆に光劣化を促進するし、紫外線防止剤自身の衛生性や高価であるなどの理由で耐候性に対する実用的機能を十分果していないのが実状である。

-4-

提供される。

本発明は、任意の塩素含有重合体、例えば塩化ビニルホモポリマー、塩化ビニルコポリマー等の塩化ビニル樹脂；塩化ビニル樹脂を含有するポリマー・ブレンド；塩化ビニリデン樹脂；塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン；塩素化ポリ塩化ビニル；クロロブレン、塩素化ポリイソブチレン等の塩素含有ゴム等に広く適用できる。

本発明の重要な特徴は、これらの塩素含有重合体に水溶性重合体を特定の量、即ち0.001乃至1重量%、特に0.01乃至0.5重量%の量で含有せしめることにある。即ち、後述する実施例に示す通り、塩化ビニル樹脂単独を人工太陽光線で照射する場合には、照射時間と共に、著しい酸化量（カルボニル基生成量）の増大、分子量の減成及び抗張力の減少が認められ、このような傾向は、ジブチル錫ジラウレートの如き有機錫系安定剤や二塩基性亜リン酸鉛の如きホスファイト系安定剤を塩化ビニル樹脂に配合した場合にも同様に認め

-5-

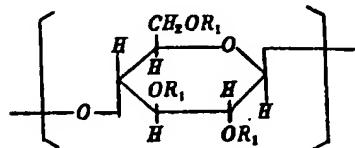
られるのである。

これに対して、本発明に従い、塩化ビニル樹脂に、ポリビニルアルコール(PVAc)の如き水溶性重合体を配合するときには、0.001重量%のようなくる著しく微量な量の配合でも既に、前述した酸化の増大、分子の減成及び機械的強度の減少等が顕著に抑制されるのである。

水溶性重合体としては、重合体構成反復単位中に、水酸基、カルボキシル基、スルホキシル基、アシド基、アミノ基、イミノ基或いはエーテル結合等の親水性基を含む各種の高分子量重合体を用いることができる。このような水溶性重合体の適当な例は次の通りである。

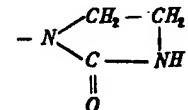
#### (a) セルロース誘導体

式



式中、 $R_1$  は  $H$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $CH_2-CH_2OH$ 、

- 7 -

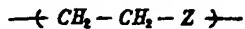


である

で表わされる反復単位を主体とする重合体。

例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体。

#### (b) 式



式中、 $Z$  は酸素原子又はイミノ基であるの反復単位を主体とする重合体。例えば、ポリエチレンオキシド、多価アルコール或いは多価アミンへのエチレンオキサイド付加重合体、ポリエチレンイミン。

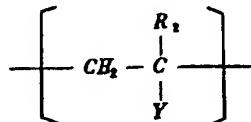
本発明においては、前述した水溶性重合体の他に、ゼラチン、変性カゼイン、変性デンプン、ア

特開昭54-81359(3)  
 $CH_2-CH(OH)$ 、又は  $CH_2-COOM$  であり、ここで  $M$  は水素原子又はアルカリ金属であり、3個の  $R_1$  のうち平均 0.5 乃至 2.6 個は水素原子以外の前記基であり、残余は水素原子であるものとする

で表わされる反復単位から成るセルロース誘導体、例えばメチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシプロピル・メチル・セルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ。

#### (b) 水溶性ビニル系重合体

式



式中、 $R_1$  は水素原子又はアルキル基であり、 $Y$  は水酸基、メトキシ基、アミノ基、 $-COOM$  (式中  $M$  は水素原子又はアルカリ金属である)、 $-CONH_2$  又は

- 8 -

ルギン酸ソーダ、トラガントコム等のその他の天然又は変性の水溶性重合体をも使用し得る。本発明の目的に特に好適な水溶性重合体は、重要な順に、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン等である。

本発明においては、水溶性重合体の含有量を、限定された前記の狭い範囲とすることも重要である。即ち、この水溶性重合体の含有量が 0.001 重量%よりも少ない場合には、本発明の場合に比して、耐候性の改善効果は小さく、またこの含有量が 1 重量%を超えるときには、本発明の場合に比して耐候性はむしろ低下する傾向を示す。のみならず、水溶性重合体を 1 重量%よりも多い量で使用すると、塩素含有重合体組成物の透明性とか機械的性質が低下する傾向がでてくるなど総合的な実用特性が逆に低下する。

塩素含有重合体に、水溶性重合体を含有せしめるには、両者の比較的均質なブレンドが可能となる限り任意の手段を用いることができる。例えば、塩化ビニル樹脂をテトラヒドロフランの如き適当

- 9 -

な有機溶媒に溶解し、一方水溶性重合体をメタノール等の適当な有機溶媒に溶解し、两者を混和することによつて、溶液状で两者を混合することができる。この混合溶液は、そのまま、フィルム形成用或いは塗膜形成用の溶液とすることができます。或いは、水溶性重合体を、水或いはメチルアルコール等の水混和性有機溶媒或いはこれらの組合せ溶媒に溶解し、この水溶性重合体の溶液を塩素含有重合体の粉末等に、浸漬、スプレー、噴霧乾燥等の手段で含浸せしめることによつて、両者の配合を行うことができる。また、塩素含有重合体のプラスチゾル中に水溶性重合体の粉末を添加し、次いでこれらを混練するか、或いは塩素重合体の粉末と水溶性重合体の粉末とをドライ・ブレンドし、次いで混練することによつても、両者の配合を行うことができる。

しかしながら、本発明においては、水溶性重合体の配合量が0.001乃至1重量%のよう著しく少ないことに関連して、塩素含有重合体の製造時に予め前記量の水溶性重合体を含有せしめてお

- 11 -

これに対して、本発明によれば、乳化重合或いは懸濁重合の何れの場合にも、水溶性重合体を生成樹脂中に、前述した量で積極的に残存せしめることにより、塩素含有重合体の耐候性を顕著向上させるのに成功したのである。

塩素含有重合体の粒子表面に前記量の水溶性重合体を付着残存させる条件は、当業者が簡単な実験の反復によつて容易に決定することができ、例えば重合系中に添加する最終塩素含有重合体当りの水溶性重合体の量、水溶性重合体の水中濃度、洗浄の有無及び洗浄の程度の各々を変えて、粒子表面に付着残存する水溶性重合体の量を測定し、前述した量の水溶性重合体が粒子表面に付着残存するように前記諸条件の設定を行えばよい。

本発明の塩素含有重合体には、それ自体公知の処方に従い、任意の配合剤を配合して硬質成形用組成物、軟質成形用組成物、プラスチゾル組成物、塗料用組成物とすることができます。

以下にその処方の代表例を示す。

#### (I) 硬質成形用組成物

くことが有利である。塩化ビニル樹脂は、塩化ビニル単量体を、水乳化重合或いは懸濁重合させることにより製造されている。本発明によれば、この重合系中に、重合開始に先立つて、或いは重合終了後、水溶性重合体を添加し、前述した量の水溶性重合体が生成塩化ビニル樹脂中に積極的に残存せしめるようとする。

従来、塩化ビニルの懸濁重合においては、分散粒子を安定にするため、各種の保護コロイド、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体等を懸濁剤として用いることが一般に行われている。しかしながら、懸濁重合の利点は、上記懸濁剤が水に溶けて单量体に溶けこまないから、不純物の少ない塩化ビニル樹脂を得ることができることにあると謂われており、かゝる見地から懸濁重合系中に存在する水溶性重合体は、可及的に水洗除去されていたのである。かくして、従来市販の懸濁重合型の塩化ビニル樹脂中には、水溶性重合体が不純物として含有されているとしても、その量は、分析学的に検出し得ない量であつたのである。

- 12 -

塩素含有重合体	100
水溶性重合体	0.005~1
可塑剤	0~10
滑剤	0.5~2
補強用樹脂	5~20
熱安定剤	0.5~5
顔料	0~10
充填剤	0~50
 (II) 軟質成形用組成物	
塩素含有重合体	100
水溶性重合体	0.01~0.1
可塑剤	10~40
滑剤	0~2.0
熱安定剤	1.0~5.0
顔料	0~10
充填剤	0~30
 (III) プラスチゾル組成物	
塩素含有重合体	100
水溶性重合体	0.01~1
可塑剤	40~100
熱安定剤	1~5

- 13 -

高級脂肪酸のアリド、エステル成いは金属石ケン、トリグリセラード、各種ワックス類等を挙げることができる。

顔 料	0 ~ 1 0
充 填 剤	0 ~ 5 0

## (iv) 塗料用組成物

塩素含有重合体	1 0 0
水溶性重合体	0.0 0 5 ~ 1
可 塑 剤	0 ~ 3 0
熱 安 定 剂	1 ~ 5
溶 剤	1 0 0 ~ 5 0 0
顔 料	0 ~ 1 0
充 填 剤	0 ~ 1 0

上述した可塑剤としては、フタル酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類、リン酸エステル類、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル類、脂肪酸エステル類、多価アルコールエステル類、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が挙げられる。

滑剤としては、流動パラフィン、白色鉛油、パラフィンワックス、ペトロラクタム、オルガノボリシロキサン高級脂肪酸、高級脂肪族アルコール、

- 1 5 -

等の無機安定剤が単独成いは2種以上の組合せで使用される。

顔料としては、チタン白のような白色顔料の他に、カーボンブラック、黄鉛、カドミウム・レッド、フタロシアニン・ブルー等の無機成いは有機の着色顔料が使用され、充填剤としては、コロイダル・シリカ、アルミナ粉、炭酸カルシウム、クレー、石綿、ガラス繊維、カーボン繊維等が使用される。

塗料用には、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物乃至はその部分アセタール化物等の共重合体が好適に使用され、その溶媒としては、デトラヒドロフラン、ジオキサン、メチル-イソブチルケトン、トルエン、キシレン、セロソルブ等の1種又は2種以上の組合せが使用される。

本発明の塩素含有重合体組成物は、種々の用途に有用であるが、その優れた耐候性、成いは更に

補強用樹脂としては、耐衝撃性を改善するために通常用いられているニトリル-ブタジエン・ゴム(*N B R*)、ステレン-ブタジエン・ゴム(*S B R*)、ニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体(*A B S*)、ステレン-ブタジエン-メチルメタクリレート共重合体(*M B S*)等が使用される。

熱安定剤としては、ジオクチル錫ラウレート、ジオクチル錫マレート等の有機錫系安定剤、ステアリン酸亜鉛、カルシウム、バリウム、カドミウム、鉛等の金属石ケン系安定剤、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のホスファイト系安定剤、ビスフェノールA等のフェノール系安定剤、ペンタエリスリトール等の多価アルコール系安定剤、2-フェニルイソドール等の蜜素化合物系安定剤等の有機系熱安定剤や、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性炭酸鉛等の鉛系安定剤、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、ケイ酸バリウム

- 1 6 -

優れた透明性、耐ブリード性等の特性を利用して、各種フィルム、特に農業用フィルム、包装用フィルム等として有用である。

このようないわゆるフィルムは、前述した軟質乃至は硬質成形用組成物から、それ自体公知のT-ダイ法で製造でき、また軟質の厚手フィルムは所謂カレンダー加工法によつても製造できる。

更に、本発明の塩素含有重合体組成物は、その優れた耐候性を利用して、樹脂被覆鋼板とするとができる。鋼板基質としては、亜鉛、スズ、アルミ、クロム等を表面にメッキした鋼板や、無水クロム酸及び/又はリン酸で表面を化学処理した鋼板、成いはこれらの浴中で電解処理して得られる鋼板等が好適に使用される。これらの鋼板基質上に、前述したプラスチゾル組成物成いは塗料用組成物をそれ自体公知の塗布法に従つて塗布し、ゲル化乃至は焼付することにより塗膜とする。成いは別法として、鋼板基質上に前述した軟質組成物をフィルム状に押出す所謂エクストルージョン・コーティング法によつて塗膜を形成させること

- 1 7 -

もできる。

本発明の塩素含有重合体組成により、更にその優れた耐候性を利用して、中空成形によるプラスチック・ボトルやタンク、押出成形による電線被覆、チューブ、パイプ等の用途にも有用である。

本発明を次の例で説明する。

### 実施例 1.

ポリ塩化ビニル(*PVC*)に水溶性重合体の一つであるポリビニルアルコール(*PVA*)を配合し、フィルム状にしたものに人工太陽光線照射を行なつた。フィルムは次のように作成される。市販の*PVC*をテトラヒドロフラン(*THF*)に溶解し、1%溶液にした後、10倍量のメタノール中に滴下させて精製した*PVC*100重量部に対して*PVA*を次の量配合した。

*PVA*: 0, 0.01, 0.05, 0.1, 2重量部、このものを*THF*に溶解し、表面が平滑なガラス板上に流延し、ナイフコーナーを用いて厚み40μになるように作つた。このようにして作成されたフィルムは、残留溶剤として微量の*THF*を取り込

んでいる。これは、フィルムのエーテル抽出あるいはフィルムを80℃で5時間真空乾燥器で処理することによって除去することが出来る。

上記のようにして作成されたフィルムをサンシャイン型カーボンアーク耐候性試験機中に取り付け人工太陽光線を照射して促進試験を行なつた。耐候性試験機中の温度は、耐候性試験機に特別に付属させた温度制御装置により-10℃(試料表面温度0℃)とし、耐候性試験機の発する輻射熱を押えた。これら水溶性重合体の割合を変えた試験フィルムについて、人工促進試験後の変化を、酸化程度、分子量の変化、抗張力の変化等について検討し、水溶性重合体配合による効果を調べた。酸化程度は赤外線吸収スペクトル(*IR*スペクトル)の測定により、ポリマー中のカルボニル基に基づく $1725\text{ cm}^{-1}$ の吸収の生長より、分子量の変化は、グルバーミエイションクロマトグラフィー(*GPC*)の測定によつて、抗張力はサンプルをJISK 7113, 2号ダンベルによつて作成し、テンションを用い、引張速度10mm/minで行なつた。その結果を表1に示した。

- 20 -

測定量	照射時間	<i>PVA</i> 配合量				
		0	0.01	0.05	0.1	2
感化量	0 hr	0	0	0	0	0
	100	3.2.2	8.0	3.2	6.8	2.8.1
	200	6.3.0	13.4	6.0	10.0	5.7.5
	300	8.1.5	22.6	8.0	16.8	7.9.2
	400	8.8.0	29.7	9.2	25.2	8.6.3
	500	9.0.4	36.0	10.0	33.4	8.9.1
分子量( $\times 10^{-4}$ )	0 hr	7.1.9	7.1.9	7.1.9	7.1.9	7.1.9
	100	5.6.2	6.8.4	7.0.7	6.8.0	5.9.1
	200	4.8.8	6.5.4	6.8.9	6.5.4	5.0.3
	300	4.0.5	6.1.5	6.7.2	6.3.8	4.1.7
	400	3.8.5	5.8.2	6.6.5	6.0.8	3.9.8
	500	3.2.1	5.6.1	6.5.9	5.7.9	3.3.5
抗張力(kg/cm <sup>2</sup> )	0 hr	5.8.0	5.7.0	5.7.0	5.7.0	5.7.0
	100	5.3.0	5.5.0	5.5.0	5.5.0	5.4.0
	200	4.5.0	4.7.0	4.9.0	4.8.0	4.6.0
	300	3.9.0	4.6.0	4.8.0	4.6.0	3.9.0
	400	3.0.0	4.4.0	4.6.0	4.5.0	3.1.0
	500	1.9.0	4.1.0	4.5.0	4.4.0	2.0.0

\* クラレボーナル *PVA*-117

\*\* 光学密度/サレアル厚さ(cm)

\*\*\* *PVC* の分子量(数平均分子量)

\*\*\*\* 配合物を除去し、再フィルム化して測定。

- 21 -

## 実施例 2.

市販のポリ塩化ビニルを下記配合に基づいて  
プラスチツルとし、鋼板上に塗布した。プラスチ  
ツルの配合比は下記の通り。

PVC 100 (重量部)

可塑剤 (ジオクチルフタレート) 50

安定剤 (ジブチル錫ジラウレート)

各種水溶性重合体 变量<sup>2</sup>

各種水溶性重合体としては次の物質である。

(1) ポリビニルアルコール (PVA)

(2) メチルセルロース (MC)

(3) ポリアクリル酸 (PA)

(4) ポリビニルピロリドン (PVP)

これらゾルを鋼板上に塗布した後、200°Cで1  
分間、加熱ゲル化させ、ビニル被覆構造物とした。

実施例1の耐候性試験機を用いて人工太陽光線を  
照射し、配合の効果を調べた。実施例1の試験項  
目のほかにJIS-K 7103に基づく色差計によ  
る変色度及びASTM-1003の試験法による透  
明度の変化を調べた。耐候性の測定結果を表2に  
示した。

-22-

表2-1 500時間暴露促進試験後の配合効果

水溶性重合体	測定量 配合量	酸化量	分子量	伸び	抗張力	黄変度*	カスミ度
			×10 <sup>-4</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>	ΔY	%
PVA	0.01	21.0	6.32	220	80	3.182	6.5
	0.05	6.2	6.84	260	110	1.680	6.9
	2	63.0	4.88	80	25	3.583	68.3
MC	0.01	27.0	5.97	200	80	4.127	7.2
	0.05	7.6	6.69	240	100	1.882	7.8
	2	66.2	4.79	70	20	4.982	72.9
PA	0.01	26.1	5.99	200	80	4.018	5.8
	0.05	7.2	6.83	260	100	1.863	7.1
	2	65.8	4.72	80	20	4.383	62.3
PVP	0.01	32.8	5.60	170	50	5.032	7.7
	0.05	9.0	6.72	250	100	2.171	8.5
	2	75.2	4.31	50	15	5.767	75.4

\* 自動測色色差計……(光源ハロゲンランプ 12V 50W)

反射測定………45°-0° 方式

試料面積………φ30

裏アテ………白色標準板 Y=85.08

表2-2 500時間暴露後の性能(対照品)

水溶性重合体ナシ	酸化量	分子量	伸び	抗張力	黄変度	カスミ度
	79.2	4.07	40	15	5.981	78.9

### 実施例 3.

下記の配合比を持つプラスチックを亜鉛メツキ鋼板上に接着剤層を中介することによって塗布接着させた。加熱グル化時間は、実施例2と同様に200℃で1分間。配合割合は次の通り。

	配合A (対照品)	配合B (本発明品)
PVC	100	100
可塑剤(ジオクチルフタレート)	50	50
安定剤(二塩基性亜リン酸鉛)	2	2
水溶性重合体(ポリビニルアルコール)	—	0.05

A及びBの塩化ビニル被覆構造物を実施例1の耐候性試験機に入れ、スプレーにより水を、120分間光照射につき18分間噴霧した。5000時間経過後では、A配合試料は、褐色がかり、試料表面にひび割れが生じて来た。B配合試料では、わずかに黄ばむ程度で表面の破損は生じない。

### 実施例 4.

下記の配合比で作られた塩化ビニルコンパウンドを、ポットプレス150℃で5分間加圧し、厚

- 24 -

を約0.05重量%としたもの(B)、条件(2)による乳化重合によつて得られたPVC試料(C)について実施例1の耐候性試験機によつて人工太陽光に暴露した。

#### 条件 (1)

水	200 部
ポリビニルアルコール	0.1
塩化ビニル	100
重合開始剤	0.05

#### 条件 (2)

水	150 部
ラウリルスルホン酸ナトリウム	2
塩化ビニル	100
過硫酸アンモニウム	0.5

効果を赤外線吸収スペクトルによつてカルボニルの生成量を測定することによつて判定した。

特開昭54-81359(8)  
み0.2mmのシートを成した。実施例1の耐候性試験機によつて人工太陽光に暴露した。配合比は下記の通り。

	A配合 (対照品)	B配合 (本発明品)
PVC	100	100
補強剤(MBS)	10	10
安定剤(DBTDL)	2	2
ブチルステアレート	1	1
水溶性重合体	—	0.05

500時間の光照射後、A配合試料は、茶色がかり、非常にろくなつた。B配合試料は、ほとんど外観的な変化はなく、Aほどの性能低下は見られなかつた。

### 実施例 5.

下記の条件(1)で重合を行なつて得たポリ塩化ビニル(PVC)を充分に水洗してPVAの量が0.005重量%以下であることを確認した試料(A)と、水洗の程度を変えることによつてPVAの量

- 25 -

表 3

		A	B	C
酸化量	0時間	0	0	1.8
	100	32.2	4.0	41.5
	200	63.0	7.9	88.9
	300	81.5	10.1	113.6
	400	88.0	13.3	140.2
	500	90.4	15.6	180.9

特許出願人 吉崎鴻造

代理人弁理士 鈴木郁男

## 手続補正書

昭和53年11月17日

特許庁長官 館 谷 善 二 殿

## 1. 事件の表示

昭和52年特許願第148191号

## 2. 発明の名称

耐候性に優れた塩素含有重合体組成物、  
フィルム及び被膜構造物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中野区野方四丁目37番8号  
氏名 吉崎鴻道 

## 4. 代理人 〒105

住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号  
愛宕山弁護士ビル  
氏名 (6718) 弁理士 鈴木郁男  
電話 (436) 3527 

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

特開昭54-81359(9)

## 6. 補正の内容

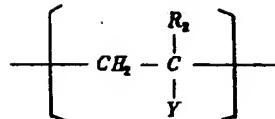
## 〔1〕特許請求範囲の項

別紙の通り訂正する。

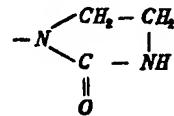
## 〔2〕発明の詳細な説明の項

明細書第8頁1行目に「 $CH_2-CH(OH)CH_2$ 」  
とあるを「 $CH_2-CH(OH)CH_3$ 」と訂正する。

- 2 -



式中、 $R_2$  は水素原子又はアルキル基であり、 $Y$  は水酸基、メトキシ基、アミノ基、 $-COOM$  (式中  $M$  は水素原子又はアルカリ金属である)、 $-CONH_2$  又は



である

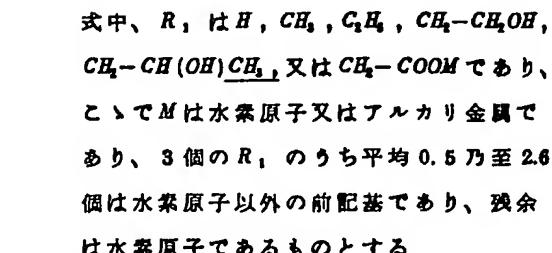
の反復単位を主体とする水溶性ビニル重合体である特許請求の範囲第1項の組成物。

## (4) 前記水溶性重合体は式



式中、 $Z$  は酸素原子又はイミノ基であるの反復単位を主体とする重合体である特許請求の範囲第1項の組成物。

## (5) 塩素含有重合体がポリ塩化ビニルである特許



の反復単位から成るセルロース誘導体である特許請求の範囲第1項の組成物。

## (3) 前記水溶性重合体は式

請求の範囲第1項の組成物

(6) 塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%の水溶性重合体を含有することを特徴とする耐候性に優れた塩素含有重合体フィルム。

(7) 塩素含有重合体当り0.001乃至1重量%の水溶性重合体を含有する塩素含有重合体の被覆することを特徴とする樹脂被覆鋼板。

- 3 -